

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 197 19 059 A 1

②① Aktenzeichen: 197 19 059.6
②② Anmeldetag: 6. 5. 97
②③ Offenlegungstag: 12. 11. 98

⑤ Int. Cl.⁵:
D 21 H 21/02
D 21 H 21/10
// D 21 H 17/55, 17/38,
17/37, 17/49, 17/14,
17/08, 17/17

DE 197 19 059 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Ettl, Roland, Dr., 67454 Haßloch, DE; Meixner,
Hubert, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Esser, Anton,
Dr., 68199 Mannheim, DE; Scholz, Rainer, 67125
Dannstadt-Schauernheim, DE; Mahr, Norbert, Dr.,
67065 Ludwigshafen, DE; Steuerle, Ulrich, Dr.,
69124 Heidelberg, DE; Höne, Matthias, Dr., 69226
Nußloch, DE; Lorenz, Klaus, Dr., 67549 Worms, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln, wobei man als Fixiermittel Umsetzungsprodukte einsetzt, die durch Reaktion von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polymeren aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate,
- Polyalkylenpolyamine,
- Polyamidoamine,
- mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine, die gegebenenfalls vernetzt sind,
- Polydiallyldimethylammoniumchloride,
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminoalkylmethacrylamid-Einheiten enthaltenden Polymeren und
- Polyallylamine und
- Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate

mit Reaktivleimungsmitteln für Papier im Gewichtsverhältnis Polymer zu Reaktivleimungsmittel von 15000 : 1 bis 1 : 1 erhältlich sind und Verwendung der so erhältlichen Umsetzungsprodukte als Fixiermittel für wasserlösliche und für wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen.

DE 197 19 059 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffes

enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln.

5 Aus der EP-A-0 438 707 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffes enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln und kationischen Retentionsmitteln bekannt, wobei man als Fixiermittel hydrolysierte Homo- und/oder Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60% einsetzt. Bei der Herstellung von Papier wird in der Praxis Wasser verwendet, das zumindest teilweise

10 klärt Siebwasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält mehr oder weniger größere Mengen an sogenannten Störstoffen, die bekanntlich die Wirksamkeit von kationischen Retentions- und Entwässerungsmitteln sehr stark beeinträchtigen. Bei den Störstoffen kann es sich um wasserlösliche bzw. kolloidal gelöste Stoffe sowie um wasserunlösliche Produkte handeln.

15 Aufgrund der Wiederverwendung von Fasern aus Altpapier zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton gelangen wasserunlösliche, klebende Verunreinigungen, sogenannte Stickies und White Pitch (aus Papierstreichfarben stammende Bindemittel) in den Wasserkreislauf von Papiermaschinen und verursachen dadurch Produktionsstörungen. Die klebenden Verunreinigungen lagern sich dabei bevorzugt an Sieben, Filzen, Walzen und anderen bewegten Teilen der Papiermaschine ab. Arbeitet man in Abwesenheit von Fixiermitteln als Prozeßhilfsmittel, kann sich die Anwesenheit von Störstoffen auf unterschiedliche Weise bemerkbar machen. Beispielsweise bilden sich in der Papierbahn Fehlstellen aus,

20 meist in Form von dünnen Stellen bis hin zu Löchern, die Abrisse in der Papiermaschine oder auch in der Druckmaschine verursachen können.

Als Störstoffquellen für Stickies kommen neben Harzen und Lignin-Bestandteilen, die bei der Faserherstellung durch Kochung und mechanische Aufbereitung aus dem Holz herausgelöst werden, hauptsächlich Dispersionen, natürliche kolloidale Systeme wie Stärke, Casein und Dextrine sowie Schmelzkleber in Betracht. Im einzelnen handelt es sich hier bei um Harze, Ligninreste, Klebstoffe aus der Rückenleimung von Büchern, Kleber von Haftetiketten und Briefumschlä-

25 gen sowie um White Pitch. Die klebenden Verunreinigungen werden bei der Aufbereitung von Altpapierfasern in den meisten Fällen nur ungenügend aus dem Stoffgemisch entfernt. Um die Klebrigkeit der unerwünschten Verunreinigungen zu reduzieren, hat man dem Papierstoff bereits seit langer Zeit Substanzen mit einer großen Oberfläche zugesetzt, z. B. Talkum, Kreide oder Bentonit. Die klebenden Verunreinigungen sollen dadurch in ihrer Klebrigkeit deutlich reduziert werden, vgl. Tappi Press 1990, Vol. 2, Seiten 508 u. 512. Der Nachteil dieser Behandlung von klebrigen Verunreinigungen liegt in der Scherempfindlichkeit und in der begrenzten Retention der so behandelten Teilchen bei der Papierherstellung. Gelegentlich eingesetzte Dispergiermittel wie Ligninsulfonate, Naphthalinsulfonate, Nonylphenole oder alkoxylierte Fettalkohole verhindern zwar eine Agglomeration von Stickies zu Teilchen mit einer für den Papierherstellungsprozeß störenden Größe, jedoch tritt bei Einsatz dieser Prozeßhilfsmittel gelegentlich ein starkes Schäumen der

30 papierstoffe auf.

Aus der EP-A-0 649 941 ist ein Verfahren zur Kontrolle des Absetzens klebender Verunreinigungen aus Papierstoffsuspensionen bekannt. Zur Inhibierung der Ablagerung von White Pitch verwendet man Polymere, die N-Vinylformamid-, alkylsubstituierte N-Vinylcarbonsäureamid- oder die daraus durch Hydrolyse entstehenden Vinylamineinheiten enthalten. Aus der EP-A-0 061 169 ist bekannt, daß zur Entfernung anionischer Substanzen aus Kreislaufwässern der Papierherstellung kationische Polyelektrolyte verwendet werden können, die durch Umsetzung von beispielsweise Polyethylenimin oder Polyvinylamin mit Benzylchlorid oder Styroloxid erhältlich sind und wobei mindestens 10% der Aminoalkylgruppen einen aromatischen Substituenten tragen.

40 Aus der WO-A-94/12560 sind Kondensationsprodukte von Polyalkylenpolyaminen bekannt, die durch partielle Amidierung von Polyalkylenaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden und Vernetzung der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erhältlich sind, wobei man auf einen Gewichtsteil der partiell amidierten Polyalkylenpolyamine 0,001 bis 10 Gew.-Teile eines Vernetzers einsetzt. Diese Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

50 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für den Papierherstellungsprozeß Fixiermittel zur Verfügung zu stellen, die sowohl wasserlösliche Störstoffe als auch kolloidal gelöste Störstoffe sowie wasserunlösliche klebende Verunreinigungen an den Papierfasern fixieren.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffes enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln, wenn man als Fixiermittel Umsetzungsprodukte einsetzt, die durch Reaktion von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polymeren aus

55 der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate
- Polyalkylenpolyamine
- mit Ethylenimin geptropften Polyamidoamine, die gegebenenfalls vernetzt sind,
- 60 - Polydiallyldimethylammoniumchloride
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminomethacrylamid-Einheiten enthaltenden Polymeren und
- Polyallylamine und
- Dicyandiamid und Formaldehyd-Kondensate

65 mit Reaktivleimungsmitteln für Papier im Gewichtsverhältnis Polymer zu Reaktivleimungsmittel von 15 000 : 1 bis 1 : 5 erhältlich sind.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von Umsetzungsprodukten, die durch Reaktion von Amino-

und/oder Ammoniumgruppen enthaltenen Polymeren aus der Gruppe der

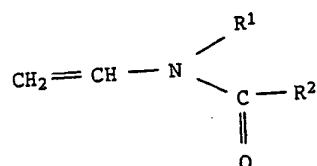
- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate
- Polyalkylenpolyamine
- mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine, die gegebenenfalls vernetzt sind.
- Polydiallyldimethylammoniumchloride
- Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminomethacrylamid-Einheiten enthaltenden Polymeren
- und
- Polyallylamine und
- Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate

mit Reaktivleimungsmitteln für Papier im Gewichtsverhältnis Polymer zu Reaktivleimungsmittel von 15 000 : 1 bis 1 : 5 erhältlich sind, als Fixiermittel für wasserlösliche und für wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen.

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z. B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschnitz, thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfat- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als un- gebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind bei- spielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kana. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier allein oder in Mi- schung mit anderen Fasern verwendet. Zu Altpapier gehört auch sogenannter gestrichener Ausschuss, der aufgrund des Gehalts an Bindemitteln für Streich- und Druckfarben Anlaß für den White Pitch gibt. Anlaß zur Bildung von sogenann- ten Stickies geben die aus Haftetiketten und Briefumschlägen stammenden Kleber sowie Klebstoffe aus der Rückenlei- tung von Büchern sowie sogenannte Hotmelt.

Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Die Pulpen der obenbe- schriebenen Art enthalten wechselnde Mengen an wasserlöslichen und wasserunlöslichen Störstoffen. Die Störstoffe können beispielsweise mit Hilfe des CSB-Wertes oder auch mit Hilfe des sogenannten kationischen Bedarfs quantitativ ertaßt werden. Unter kationischem Bedarf wird dabei diejenige Menge eines kationischen Polymeren verstanden, die notwendig ist, um eine definierte Menge des Siebwassers zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Da der kationische Be- darf sehr stark von der Zusammensetzung des jeweils für die Bestimmung verwendeten kationischen Polymeren ab- hängt, verwendet man zur Standardisierung ein gemäß Beispiel 3 der DE-B-24 34 816 erhaltenes Kondensationsprodukt, das durch Propfen eines Polyamidoamins aus Adipinsäure und Diethylentriamin mit Ethylenimin und anschließender Vernetzung mit einem Polyethylenglykoldichlorhydrinether erhältlich ist. Die Störstoffe enthaltenden Pulpen haben bei- spielsweise CSB-Werte von 300 bis 40 000, vorzugsweise 1000 bis 30 000 mg Sauerstoff pro kg der wäßrigen Phase und einen kationischen Bedarf von mehr als 50 mg des genannten kationischen Polymeren pro Liter Siebwasser.

Die für die Herstellung der Fixiermittel als Ausgangsprodukte eingesetzten Amino- und/oder Ammoniumgruppen ent- haltenden Polymeren sind bekannt. Es handelt sich hierbei beispielsweise um synthetische kationische Verbindungen wie Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinyl- carbonsäureamiden der Formel



aus, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und C_1 - bis C_6 -Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ in Formel I) N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylaceta- mid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus. Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate sind beispie- lweise aus US-A-4 421 602, EP-A-02 16 387 und EP-A-0 251 182 bekannt. Sie werden durch Hydrolyse von Polymeri- saten, die die Monomeren der Formel I einpolymerisiert enthalten, mit Säuren, Basen oder Enzymen erhalten.

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kom- men alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbon- säuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C_1 - bis C_6 -Alkylvinylether, z. B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch un- gesättigte C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylestersäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Car- bonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat. Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe ver- estert ist, z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydrox- ypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Amino-

alkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Anide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z. B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z. B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z. B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazolin wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Dialkylammoniumhalogenide wie z. B. Dialkylmethylammoniumchloride.

Außerdem kommen als Comonomere Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage. Eine weitere Modifizierung der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate kann dadurch erzielt werden, daß man bis zu 5 mol-% Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen mit einpolymerisiert. Derartige Comonomere werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer verwendet. Die Mitverwendung dieser Comonomere während der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der Molmassen der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte andere Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittrialylether, Pentaallylsucrose, Divinylharnstoff und Divinylethylenharnstoff.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 95 bis 5 mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und
- 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 5 bis 95 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form.

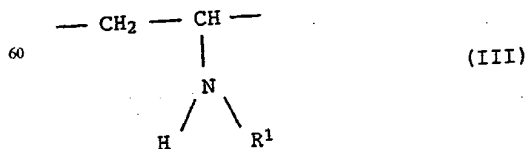
Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, Acrylsäure, N-Vinylpyrrolidon oder C₁- bis C₆-Alkylvinylethern

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z. B. 0,1 bis 100 mol-% beträgt. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung



wobei R² die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel



enthalten, in der R¹ die in Formel I angegebene Bedeutung hat.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 0,1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 99 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copo-

lymerisate 5 bis 95 mol-%. Der η_{inh} -Grad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Anilidineinheiten enthalten, die z. B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z. B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die Molmassen der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z. B. 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfrie wäßrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Dialyse oder Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden. Auch die unten beschriebenen wäßrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe einer Dialyse oder Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnen werden. Bei der Ultrafiltration an Membranen mit den obengenannten Trenngrenzen erreicht man außer einer Abtrennung von Salzen, die beispielsweise bei der Hydrolyse von N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Säuren oder Basen entstehen, auch eine Fraktionierung der Polymeren, so daß man Polymere mit engerer Molmassenverteilung M_w/M_n erhält. Die bei der Ultrafiltration als Retentat anfallenden Fraktionen an enger verteilten Polymeren ergeben bei der Umsetzung mit Reaktivleimungsmitteln Umsetzungsprodukte, die meistens eine höhere Wirksamkeit haben als Umsetzungsprodukte, die bei der Reaktion von nicht fraktionierten Polymeren gleicher Zusammensetzung mit Reaktivleimungsmitteln entstehen.

Geeignete Polyalkylenpolyamine haben beispielsweise Molmassen von mindestens 1000. Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenpolyamine sind Polyethylenimine, sie werden beispielsweise durch Polymerisation von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von säureabsplattendenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren hergestellt. Polyethylenimine haben beispielsweise Molmassen bis zu 2 Millionen, vorzugsweise von 2000 bis 1 000 000. Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine mit Molmassen von 5000 bis 800 000 eingesetzt.

Geeignete Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere sind außerdem Polyamidoamine, die beispielsweise durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhältlich sind. Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-aminopropylethylendiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z. B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins.

Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine. Sie sind aus den oben beschriebenen Polyamidoaminen durch Umsetzung mit Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren wie Schwefelsäure oder Bortrifluoridetheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C erhältlich. Pro 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins pfropft man beispielsweise 1 bis 100 Gewichtsteile Ethylenimin auf. Vorzugsweise setzt man unvernetzte, gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine ein. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.

Auch die gegebenenfalls vernetzten Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch zusätzlich vor der Vernetzung mit Ethylenimin gepfropft sind, kommen als Ausgangsprodukt zur Herstellung der Fixiermittel in Betracht. Die vernetzten, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine sind wasserlöslich und haben z. B. in 25%iger wäßriger Lösung bei 20°C Viskositäten von 100 bis 2000 mPas.

Für die Herstellung von Fixiermitteln kommen als Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere außerdem Poly-diallyldimethylammoniumchloride in Betracht. Polymerisate dieser Art sind ebenfalls bekannt. Man kann sowohl Homopolymerisate oder auch Copolymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid einsetzen. Als Comonomere eignen sich in erster Linie Acrylamid und/oder Methacrylamid in Betracht. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Der K-Wert der Homo- und Copolymerisate von Diallyldimethylammoniumchloriden beträgt mindestens 30 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 95 bis 180.

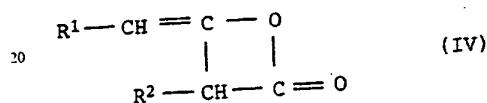
Zur Herstellung der Fixiermittel eignen sich als Polymere auch Copolymerisate aus beispielsweise 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylamid und/oder -methacrylamid. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethacrylamidmethosulfat, N-Ethyltrimethylammoniummethacrylamidchlorid, N-Ethyltrimethylammoniummethacrylamidmethosulfat, N-Ethyltrimethylammoniumpropylacrylamidchlorid, N-Ethyltrimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, N-Ethyltrimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, N-Ethyltrimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid.

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Fixiermittel kommen außerdem Copolymerisate aus 1 bis 99 mol-% vorzugsweise 30 bis 70 mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 mol-% vorzugsweise 70 bis 30 mol-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten in Frage, z. B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten in Frage. Die ethylacrylat. Basische Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Polymerisation mit Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen.

Die kationischen Polymerisate haben z. B. K-Werte von 30 bis 300, vorzugsweise 130 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie beispielsweise eine Ladungsdichte von mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

¹⁰ Als kationische Polymere, die Amino- und/or Ammoniumgruppen aufweisen, kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quatemisiert Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die oben als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamiden beschrieben sind.

Die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polymeren werden beispielsweise Alkyldiketene, Alkenylmethylsilber für Papier modifiziert. Unter Reaktivleimungsmitteln für Papier versteht man unter anderem auch Carbonsäureanhydride, Alkylisocyanate oder Chlorameisensäureester von Fettsäuren, Estern, Alkoholen und/oder Carbonsäureamidoalkoholen. Für die Herstellung der Fixiermittel geeignete Alkyldiketene können beispielsweise mit Hilfe der folgenden Formel charakterisiert werden:



n der

25 $R^1, R^2 = H, C_1\text{- bis } C_{22}\text{-Alkyl}, C_{10}\text{- bis } C_{22}\text{-Alkenyl}, C_4\text{- bis } C_8\text{-Cycloalkyl}, \text{Aryl oder Aralkyl}$
bedeuten, R^3 = ein- oder zweifach verschiedene Alkyl- oder Alk-

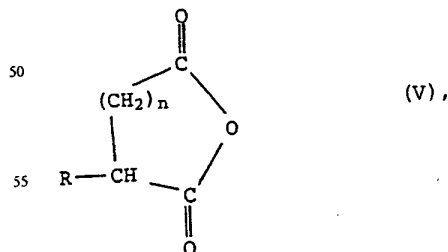
R¹ und R² in Formel IV stehen vorzugsweise für gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenylreste mit 14 bis 22 C-Atomen. Diese Verbindungen werden in Substanz oder in Form wäßriger Dispersionen bei der Herstellung der Fixiermittel eingesetzt.

30 Bevorzugte wäßrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln enthalten als Reaktivleimungsmittel C_{14} - bis C_{22} -Alkyldiketene und als Schutzkolloid Umsetzungsprodukte von Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisaten mit Diketen der Formel IV.

Solche Dispersionen enthalten beispielsweise Stearyldiketen, Lauryldiketen, Palmyldiketen, Oleyldiketen, Behenyl-
diketen oder deren Gemische als Leimungsmittel und Umsetzungsprodukte von hydrolysierten Polymerisaten von N-Vi-
nylformamid mit Stearyldiketen, Lauryldiketen, Palmyldiketen, Oleyldiketen, Behenyldiketen oder deren Gemische als
Schutzkolloid.

Die wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln können gegebenenfalls mit anderen Schutzkolloiden stabilisiert sein. Als Schutzkolloide kommen beispielsweise die üblichen wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren polymierten Schutzkolloide in Betracht, z. B. kationische, amphotere und/oder anionische Stärke. Die wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln enthalten vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Reaktivleimungsmittel und 1 bis 3,5 Gew.-% mindestens eines Schutzkolloids oder Dispersionsmittels wie beispielsweise Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfoniertes Polystyrol, C_{10} bis C_{22} -Alkylsulfonsäuren, C_{10} bis C_{22} -Alkylschwefelsäuren sowie Salze und Mischungen der genannten Verbindungen. Sie können gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthalten wie Mono-, Di- und Triglyceride, Fettsäuren sowie deren Ester oder Amide, die in der Literatur als Stabilisatoren für Alkyldiketatdispersionen bekannt sind.

Als Reaktivleimungsmittel kommen außerdem cyclische Dicarbonsäureanhydride der Formel



60 in Betracht, in der
R = C₅- bis C₂₂-Alkyl oder C₅- bis C₂₂-Alkenyl und
n = 1 oder 2
bedeutet.

Beispiele für Anhydride der Formel V sind Decenylbernsteinsäureanhydrid, Octenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid.

Weitere geeignete Reaktivverleimungsmittel sind organische Isocyanate wie C₁₂- bis C₃₆-Alkylisocyanate, beispielsweise Dodecylisocyanat, octadecylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Eicosylisocyanat, Docosylisocyanat, Decylisocyanat.

Weitere geeignete Reaktivleimungsmittel sind Chlorameisensäureester von Esteralkoholen, Fettalkohole und/Carbon-säureamid alkoholen. Solche Reaktivleimungsmittel werden beispielsweise in der DE-A-33 01 beschrieben. Die vorstehend genannten Leimungsmittel wie Alkyldiketen, cyclische Carbonsäureanhydride und organische Isocyanate werden in der DE-B-27 10 061 beschrieben.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß als Fixiermittel einzusetzenden Erfindungen setzt man die oben beschriebenen Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polymeren mit den als Reaktivleimungsmittel für Papier bekannten Verbindungen im Gewichtsverhältnis Polymer zu Reaktivleimungsmittel von 15 000 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis 1000 : 1 bis 1 : 1 um. Bevorzugt einzusetzende Fixiermittel werden durch Reaktion von unvernetzten Polymeren aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate und/oder
- Polyethylenimine

mit C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen, cyclischen C₅- bis C₂₂-Alkylbernsteinsäureanhydriden oder C₅- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydriden hergestellt. Die Umsetzung der Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit den als Reaktivleimungsmitteln bekannten Substanzen erfolgt üblicherweise dadurch, daß man das Reaktivleimungsmittel, eine Lösung oder wäßrige Dispersion eines Reaktivleimungsmittels intensiv mit einer wäßrigen Lösung eines Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polymeren bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100°C, vorzugsweise 40 bis 70°C vermischt und die Reaktion solange ablaufen läßt, bis das eingesetzte Reaktivleimungsmittel abreagiert hat. Die so erhaltenen Umsetzungsprodukte werden als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt. hättlichen Umsetzungsprodukte werden als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt. Bezogen auf trockenen Papierstoff verwendet man die Fixiermittel in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 2%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%. Überraschenderweise erhält man mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Fixiermitteln eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserte Fixierung von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Stoffen im Papier.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Entwässern des Papierstoffs zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nicht ionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschinen erreicht. Als kationische Retentionsmittel kann man sämtliche dafür im Handel erhältlichen Produkte verwenden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, Polyamine, die gegebenenfalls durch Aufpfropfen von Ethylenimin modifiziert sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyrine, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen wie Diethylenetriamin, die mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Copolymerisate von mine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerisate Acrylamid oder Methacrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form.

Die kationischen Polymerisate, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, haben K-Werte nach Fikentscher von mindestens 140 (bestimmt in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7).

Das Entwässern des Papierstoffs in Gegenwart der erfindungsgemäß zu verwendenden Fixiermittel erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart von

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten
- mit Ethylenimin gepfropften und vernetzten Polyamidoaminen
- Polyacrylamiden und/oder
- Polydiallyldimethylammoniumchloriden

als Retentionsmittel. Die Retentionsmittel werden dabei vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, angewendet. Das Verhältnis von Fixiermittel zu Retentionsmittel beträgt beispielsweise 1 : 2 bis 5 : 1. Gegenüber herkömmlichen Kombinationen aus Fixiermitteln und kationischen Retentionsmitteln erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine verbesserte Retention und eine beschleunigte Entwässerung des Papierstoffs.

Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gew.-%. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Die Molmassen der Polymeren wurden durch Lichtstreuung gemessen.

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) wurde nach DIN 38 409 bestimmt. Die Lichtdurchlässigkeit (optische Durchlässigkeit) des Siebwassers wurde mit einem Dr. Lange-Photometer bei einer Wellenlänge von 588 nm gemessen. Sie ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen und wird in % angegeben. Je höher der Wert für die Lichtdurchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention.

Herstellung der Fixiermittel

Fixiermittel I

In einem 2 l fassenden Kolben, der mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 500 g einer

wäßrigen Polyethyleniminlösung mit einem Feststoffgehalt von 49% und einem mittleren Molekulargewicht von 750 000 vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Anschließend fügt man unter intensivem Rühren 1,78 g Stearyldiketen hinzu und rührt das Gemisch danach noch 1 h bei 70°C, kühlt es Raumtemperatur ab und stellt durch Zugabe von Ameisensäure einen pH-Wert von 7 ein. Man erhält eine 49,1%ige wäßrige Lösung mit einer Viskosität von 754 mPas.

Fixiermittel 2

In einer Rührapparatur, die mit einem Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 1000 g einer wäßrigen Lösung von Polyvinylformamid mit einem Polymergehalt von 16,5% vorgelegt und unter intensivem Rühren auf 80°C aufgeheizt. Der K-Wert des Polyvinylformamids betrug 87 ($M_w \approx 250\,000$, ≈ 2321 mmol Vinylformamidineinheiten). Im Verlauf von 20 min werden 102 g (ca. 1275 mmol) 50%ige wäßrige Natronlauge zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 1 h bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung dialytisch vom Natriumformiat befreit und destillativ eingeeengt. Man erhält 1120 g einer wäßrigen Polymerlösung mit einem Polymergehalt von 11,4%. Das Polymer enthält 57 mol-% Vinylamin- und 43 mol-% Vinylformamideinheiten.

600 g der oben beschriebenen Polymerlösung werden in einer Rührapparatur vorgelegt, auf pH von 9 eingestellt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, tropft man 4,40 g Stearyldiketen in Form einer Schmelze zu. Die Mischung wird danach noch 2 h bei 80°C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine 12%ige wäßrige Lösung mit einer Viskosität von 1065 mPas.

Fixiermittel 3

Wie bei der Herstellung von Fixiermittel 2 beschrieben, legt man in einer Rührapparatur 1000 g einer wäßrigen Polyvinylformamidlösung mit einem Polymergehalt von 16,5 Gew.-% und einem K-Wert des Polymerisats von 87 vor und gibt 204 g 50%ige wäßrige Natronlauge zur Abspaltung der Formylgruppen aus dem Polymeren zu. Die Reaktionszeit beträgt 2 h bei 80°C. Dann wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mittels Dialyse von Natriumformiat befreit und destillativ eingeeengt. Man erhält 1390 g einer Polymerlösung mit einem Polymergehalt von 7,4%. Das Polymer ist zu 95% hydrolysiert und enthält somit 95% Vinylamin- und 5 mol-% Vinylformamideinheiten.

600 g der oben beschriebenen Polymerlösung werden auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und unter Rühren auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man 4,60 g Stearyldiketen als Schmelze zu. Die Mischung wird danach noch 2 h bei 80°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine 8%ige wäßrige Lösung mit einer Viskosität von 912 mPas.

Fixiermittel 4

In einem 2 l fassenden Kolben, der mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet ist, werden 600 g einer wäßrigen Polyethylenimin-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 49% und einem mittleren Molekulargewicht von 750 000 vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Anschließend fügt man unter intensivem Rühren 56 g einer wäßrigen 2%igen Dispersion von octadecenylbersteinsäureanhydrid zu und rührt das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 50°C. Danach kühlt man die Mischung ab und gibt soviel Ameisensäure zu, bis der pH-Wert 7 beträgt. Man erhält eine 44,9%ige wäßrige Lösung mit einer Viskosität von 1045 mPas.

Fixiermittel 5

In einem 2 l fassenden Kolben, der Rührer und Thermometer ausgestattet ist, werden 600 g einer wäßrigen Polyethyleniminlösung mit einem Feststoffgehalt von 49% und einem mittleren Molekulargewicht von 750 000 vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man unter intensivem Rühren 17,8 g einer 10%igen wäßrigen Dispersion von Stearyldiketen hinzu und rührt das Reaktionsgemisch noch 1 h bei 50°C. Danach wird es abgekühlt und durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Man erhält eine 47,5%ige wäßrige Lösung mit einer Viskosität von 598 mPas.

Vergleichsbeispiel 1 (gemäß Beispiel 1 der WO-A-94/12560)

Fixiermittel 6

In einem Kolben, der mit Rührer, Thermometer und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet ist, werden 799 g eines wasserfreien Polyethylenimins mit einem mittleren Molekulargewicht von 25 000 vorgelegt und unter einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 140°C erhitzt. Innerhalb von 30 min fügt man 69 g Propionsäure zu. Die Temperatur wird danach auf 180°C erhöht. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird kontinuierlich über einen Zeitraum von 5 h abgetrennt. 200 g des auf diese Weise hergestellten Polymers wird mit 700 ml Wasser verdünnt und auf 70°C erhitzt. Dann fügt man im Verlauf von 3 h portionsweise 36,5 ml einer 21%igen wäßrigen Lösung eines Bis-Chlorhydrinpolyethylenglykols vom Molekulargewicht 400 zu. Das Reaktionsgemisch wird nach Zugabe des Vernetzers noch 1 h bei 70°C gerührt und dann durch Zugabe von 85 g einer 85%igen Ameisensäure auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Man erhält 1018 g einer 20,7%igen Polymerlösung mit einer Viskosität von 884 mPas.

Beispiele

Beispiele 1 bis 5

Eine wäßrige Faseraufschlämmung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2% wurde in gleiche Anteile geteilt und jeweils mit einer wäßrigen Lösung von 5% Huminsäure als Störstoff versetzt. Zu Proben dieser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Fixiermitteln 1 bis 6 sowie zusätzlich noch jeweils 0,2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines kationischen Polyacrylamids mit einem K-Wert von 240 als Retentionsmittel. Nach Durchmischen und Filtrieren des geflockten Papierstoffs wird die Extinktion des alkalischen Filtrats bei einer Wellenlänge von 340 nm bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

| Beispiel | 0,05 % Extinktion | | 0,1 % Extinktion | |
|---------------------|-------------------|------|------------------|------|
| | Fixiermittel | | Fixiermittel | |
| 1 | Fixiermittel 1 | 0,30 | Fixiermittel 1 | 0,19 |
| 2 | Fixiermittel 2 | 0,38 | Fixiermittel 2 | 0,16 |
| 3 | Fixiermittel 3 | 0,30 | Fixiermittel 3 | 0,17 |
| 4 | Fixiermittel 4 | 0,40 | Fixiermittel 4 | 0,22 |
| 5 | Fixiermittel 5 | 0,20 | Fixiermittel 5 | 0,27 |
| Vergl. - Beispiel 1 | Fixiermittel 6 | 0,49 | Fixiermittel 6 | 0,26 |

Vergleichsbeispiel 2

Der huminsäurehaltige Papierstoff wurde direkt filtriert, d. h. in Abwesenheit von Fixiermitteln und Retentionsmitteln. Die Extinktion des Filtrats betrug 1,20.

Beispiele 6 bis 10

Eine wäßrige Faseraufschlämmung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2% wurde in gleiche Anteile geteilt und jeweils mit einem Holzextrakt (2 ml/75 ml TMP) als Störstoff versetzt. Zu Proben dieser Pulpe gab man jeweils die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Fixiermitteln und danach jeweils, bezogen auf trockenen Faserstoff 0,2% eines handelsüblichen kationischen Polyacrylamids mit einem K-Wert von 240 als Retentionsmittel. Nach Durchmischen und Filtrieren des geflockten Papierstoffs wird die Extinktion des alkalischen Filtrats bei 340 nm bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

| Beispiel | Fixiermittel | Dosierung von ... Fixiermittel (100 % gerechnet) | | | |
|-----------------|--------------|--------------------------------------------------|--------|--------|-------|
| | | 0 % | 0,03 % | 0,05 % | 0,1 % |
| 6 | 1 | 1,20 | 0,37 | 0,35 | 0,30 |
| 7 | 2 | 1,21 | 0,33 | 0,32 | 0,22 |
| 8 | 3 | 1,18 | 0,42 | 0,35 | 0,28 |
| 9 | 4 | 1,20 | 0,44 | 0,39 | 0,29 |
| 10 | 5 | 1,20 | 0,28 | 0,24 | 0,20 |
| Vergl. Beisp. 3 | 6 | 1,19 | 0,45 | 0,42 | 0,33 |

Vergleichsbeispiel 4

Der in den Beispielen 6 bis 10 beschriebene Papierstoff wird ohne weitere Zusätze entwässert. Die Extinktion des alkalischen Filtrats betrug 0,51.

Zu Proben einer wäßrigen Faseraufschlämmung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 2% fügte man eine wäßrige Dispersion von gestrichenem Ausschluß in einer Menge von 0,15 g/l als Störstoff (Sticky-Störstoff). Zu Proben dieser Pulpe gab man dann jeweils die in der Tabelle 3 angegebenen Mengen an Fixiermitteln sowie, bezogen auf trockenen Faserstoff 0,2% eines handelsüblichen kationischen Polymeren mit einem K-Wert von 240 als Retentionsmittel zu. Nach dem Durchmischen und Filtrieren des geflockten Papierstoffs bestimmt man im Filtrat mit Hilfe einer laseroptischen Methode die Anzahl der Partikeln, vgl. Nordic Pulp & Paper Research Journal, No. 1-1994, 9 (1994) S. 26 bis 30, 36). Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle 3

| Beispiel | Fixiermittel | Dosierung von ... % Fixiermittel (100 %) | | | | |
|-----------------|--------------|------------------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| | | 0 % | 0,01 % | 0,02 % | 0,05 % | 0,1 % |
| 11 | 1 | 100 | 77 | 63 | 18 | 2 |
| 12 | 2 | 100 | 69 | 42 | 27 | 7 |
| 13 | 3 | 100 | 78 | 47 | 14 | 8 |
| 14 | 4 | 100 | 89 | 52 | 24 | 10 |
| 15 | 5 | 100 | 68 | 45 | 19 | 7 |
| Vergl. Beisp. 5 | 6 | 100 | 91 | 61 | 33 | 62 |

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Fixiermittel Umsetzungsprodukte einsetzt, die durch Reaktion von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Polymeren aus der Gruppe der
 - Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate
 - Polyalkylenpolyamine
 - Polyamidoamine
 - mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine, die gegebenenfalls vernetzt sind.
 - Polydiallyldimethylammoniumchloride
 - Dialkylaminoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminomethacrylamid-Einheiten enthaltenden Polymeren und
 - Polyallylamine und
 - Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensate
 mit Reaktivleimungsmitteln für Papier im Gewichtsverhältnis Polymer zu Reaktivleimungsmittel von 15 000 : 1 bis 1 : 5 erhältlich sind.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel Umsetzungsprodukte einsetzt, die durch Reaktion der Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit Reaktivleimungsmitteln im Gewichtsverhältnis 1000 : 1 bis 1 : 1 erhältlich sind.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reaktivleimungsmittel Alkyldiketene, Alkenylbernsteinsäureanhydride, Alkylisocyanate oder Chlorameisensäureester von Fettalkoholen, Esteralkoholen und/oder Carbonsäureamidalkoholen einsetzt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Entwässern des Papierstoffs zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels vornimmt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel Umsetzungsprodukte einsetzt, die durch Reaktion von
 - Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten und/oder
 - Polyethylenimin
 mit C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen, cyclischen C₅- bis C₂₂-Alkylbernsteinsäureanhydrideff oder C₅- bis C₂₂-Alkenylbernsteinsäureanhydriden erhältlich sind.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Entwässern des Papierstoffs zusätzlich in Gegenwart von
 - Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten
 - mit Ethylenimin gepfropften und vernetzten Polyamidoaminen
 - Polyacrylamiden und/oder
 - Polydiallyldimethylammoniumchloriden
 als Retentionsmittel durchführt.
- Verwendung von Umsetzungsprodukten, die durch Reaktion von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthal-

tenden Polymeren aus der Gruppe der

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate
- Polyalkylenpolyamine
- Polyamidoamine

- mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine, die gegebenenfalls vernetzt sind.

- Polydiallyldimethylammoniumchloride

- Dialkylaminnoalkylacrylamid-Einheiten oder Dialkylaminomethacrylamid-Einheiten enthaltenden Polymeren und

- Polyallylamine und

- Dicyandiamid- und Formaldehyd-Kondensate

mit Reaktivleimungsmitteln für Papier im Gewichtsverhältnis Polymer zu Reaktivleimungsmittel von 15 000 : 1 bis 1 : 5 erhältlich sind, als Fixiermittel für wasserlösliche und für wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -